Die Bestimmung der wahren spezifischen Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen nach der Lummer-Pringsheimschen Methode

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau zur Erlangung

der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Otto Mücke

aus Posen

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1932

*26377

Referent: Prof. Dr. R. Suhrmann
Korreferent: Prof. Dr. E. Waetzmann
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1932

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung B.
Band 18, Seite 167—188. 1932.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Eucken für die stetige Förderung dieser Arbeit durch wertvollste Ratschläge ergebenst zu danken. Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums sowie für die Bereitstellung der für diese Arbeit erforderlichen apparativen Hilfsmittel zu grösstem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543117_0022

1. Einleitung.

Trotz zahlreicher, nach den verschiedensten Methoden ausgeführter Experimentaluntersuchungen konnte bis vor kurzem bei einigen besonders wichtigen Gasen, vor allem bei O_2 und N_2, der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme im Gebiet hoher Temperaturen noch nicht als endgültig festgelegt angesehen werden[1]). Unbefriedigend war vor allem, dass hier der mittels der PLANCK-EINSTEINschen Formel aus der bandenspektroskopisch ermittelten intramolekularen Eigenfrequenzen zu berechnende Temperaturverlauf der sogenannten Schwingungswärme nicht mit den Messungsergebnissen in Einklang zu bringen war, obgleich in anderen Fällen, z. B. bei Cl_2[2]) und CO_2[3]), bei denen die Schwingungswärme bereits in der Nähe der Zimmertemperatur merkliche Werte annimmt, eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Versuchsdaten und den Angaben der PLANCK-EINSTEINschen Formel erzielt wurde. Da keinerlei Anlass vorlag, an der grundsätzlichen Richtigkeit der theoretischen Formel zu zweifeln[4]), blieb zur Aufklärung der bestehenden Diskre-

[1]) Vgl. etwa Handb. d. Experimentalphysik VIII, 1, S. 434 und 450. Leipzig 1929. [2]) Vgl. EUCKEN und HOFFMANN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 442. 1929. [3]) Vgl. EUCKEN und v. LÜDE, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 413. 1929. [4]) Die PLANCK-EINSTEINsche Formel gilt zunächst nur für harmonische Oszillatoren, da die intramolekularen Schwingungen in Wirklichkeit anharmonisch sind, bedarf es streng genommen einer Erweiterung dieser Formel, doch fällt dieselbe numerisch verhältnismässig wenig ins Gewicht (vgl. hierzu die in folgender Fussnote angegebene Arbeit P. HENRYS).

panz nichts übrig, als eine erneute Inangriffnahme einer experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme der fraglichen Gase bei hohen Temperaturen[1]). Dabei schien es zweckmässig, eine Messmethode zu wählen, die 1. wahre spezifische Wärme liefert, 2. die sich bei tieferen Temperaturen bereits als durchaus zuverlässig bewährt hat.

2. Methode und Apparatur.

a) Allgemeines.

Auf Grund früherer Erfahrungen fiel die Wahl wiederum auf die LUMMER-PRINGSHEIMsche Methode, bei welcher das Versuchsgas von dem Druck $p_0 + \Delta p$ auf den in der freien Atmosphäre herrschenden Druck p_0 expandiert und gleichzeitig die adiabatische Abkühlung mittels eines feinen *Pt*-Widerstandsthermometers gemessen wird.

Freilich hatte sich herausgestellt[2]), dass die Methode in der üblichen Form und bei Verwendung von Versuchsgefässen von etwa 1 Liter Inhalt, die sich im Rahmen von Laboratoriumsversuchen noch ohne allzugrossen apparativen Aufwand genügend homogen erwärmen, nur noch bis etwa 200° C hinauf brauchbare Werte liefert[3]).

Bei höherer Temperatur ist nämlich die Dichte der Versuchsgase so gering, und damit ihre Temperaturleitfähigkeit so beträchtlich geworden, dass sich im Innern des Gefässes nach der Expansion keine konstante (sicher zu messende) Temperatur mehr einstellt. Wir gingen daher dazu über, bei erhöhtem Druck (bis etwa 9 Atm.) zu arbeiten. Es gelang auf diese Weise in der Tat, die Temperaturleitfähigkeit so weit herabzusetzen, dass sich wieder eine ausreichende Temperaturkonstanz nach der Expansion ergab. Naturgemäss musste die Expansion nunmehr in eine künstliche Atmosphäre vorgenommen werden, was indessen keine Schwierigkeiten verursachte. Als störend erwies sich jedoch zunächst das Auftreten von Konvektionsströmungen im Expansionsgefäss, die durch die Expansion selbst wie auch durch etwa vorhandene ungleichmässige Temperaturverteilung im Gefäss hervorgerufen wurden und sich naturgemäss bei erhöhtem Druck wesentlich stärker auszubilden bestrebt sind, als bei normalem Druck.

---

[1]) Kurz vor Abschluss dieser Arbeit erschienen die Ergebnisse einer Untersuchung von P. S. H. HENRY ([Pr. Roy. Soc. (A) **133**, 492. 1931] an N_2 und O_2, welche mit einer von P. M. S. BLACKETT und E. K. RIDEAL neu angegebenen Methode gewonnen wurden und welche den theoretischen Werten erheblich näher kommen (durchschnittlich etwa um 1% zu hoch liegen) als sämtliche früheren Messdaten. [2]) EUCKEN und v. LÜDE, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 413. 1929. [3]) Bei Wasserstoff lag die obere Grenze der Verwendbbarkeit der Methode sogar noch erheblich tiefer.

Um Fehler in der exakten Ermittlung der Temperaturmessung nach der Expansion zu vermeiden, mussten diese Konvektionserscheinungen unbedingt beseitigt werden, was schliesslich im Laufe einer verhältnismässig grossen Zahl von Vorversuchen auch in befriedigendem Umfange gelang.

b) Überblick über die gesamte Versuchsanordnung.

Die Expansionsbombe (Inhalt etwa 0·8 Liter) befindet sich in einem Bleibad, welches seinerseits in einen elektrischen grossen Silitwiderstandsofen eingebaut ist. Die Bombe steht durch eine weite

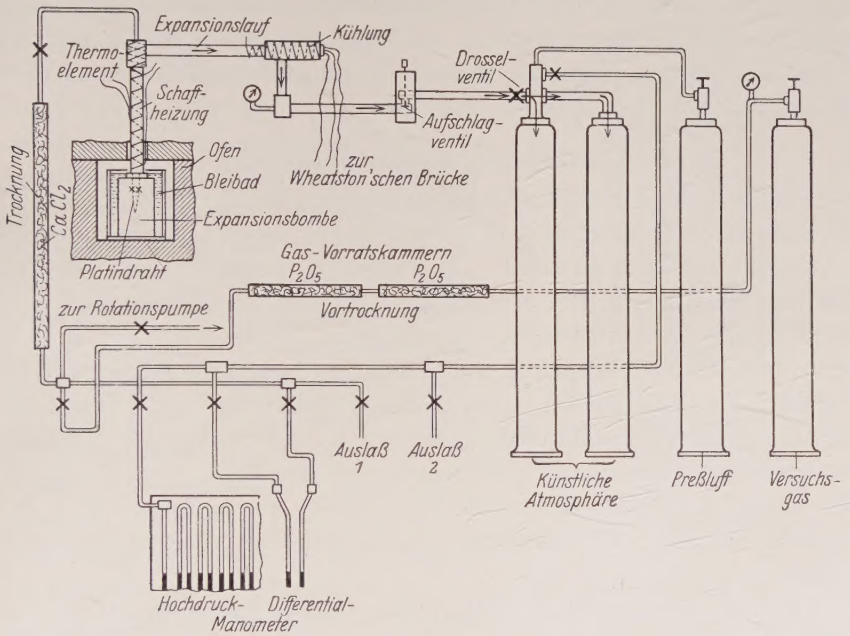

Fig. 1. Schema der Gesamtapparatur.

Expansionsrohrleitung über ein Expansions-(Aufschlag-)ventil und ein Drosselventil mit der künstlichen Atmosphäre, zwei grossen Stahlflaschen von zusammen etwa 80 Liter Inhalt, in Verbindung. In ihr befindet sich Luft von etwas geringerem Druck als er in der Expansionsbombe herrscht. Andere Rohrleitungen führen von der künstlichen Atmosphäre zu einer Pressluftflasche, zu einem Differential- und einem Hochdruckmanometer und zu einem Ausströmventil, ferner von den Versuchsgasbomben über Gasvorrats-Trockenkammern zur

Expansionsbombe. Letztere Rohrleitung steht noch in Verbindung mit dem Differentialmanometer, einer (Rotations-)Ölpumpe zum Evakuieren der Expansionsbombe und ebenfalls einem Ausströmventil. Ein Röhrenfedermanometer dient zur ungefähren Prüfung des Gasdruckes in der Expansionsbombe, ehe die Leitungen zum empfindlichen Differentialmanometer geöffnet werden. Dieses und das Hochdruckmanometer geben den Gasdruck in der künstlichen Atmosphäre und den Überdruck des Gases in der Expansionsbombe vor der Expansion an. Temperatur des Versuchsgases und Temperaturerniedrigung im Moment der Expansion werden von einem in der Expansionsbombe befindlichen Platinwiderstandsthermometer angezeigt, dessen Zuführungsdrähte an einer gekühlten Stelle aus der Expansionsleitung heraustreten und zu einer WHEATSTONEschen Brückenanordnung führen.

c) Einzelheiten der Druckapparatur.

Das Bleibad, welches die Expansionsbombe umgibt, befindet sich in einem viereckigen $30 \times 17 \times 17$ cm grossen Tiegel, welcher aus hitzebeständigem Elektrogusseisen „Hartogen“[1]) hergestellt ist. Die Füllung des Tiegels erfordert etwa 55 kg Blei. Um das flüssige Blei nach Möglichkeit gegen Oxydation zu schützen, ist es mit einer Schicht einer eutektischen Mischung von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid bedeckt. Der Silitwiderstandsofen ist für etwa 12 kW Maximalleistung gebaut[2]). Seine Höhe beträgt etwa 1·60 m, der für Versuche zur Verfügung stehende gleichmässig temperierte Raum $30 \times 35 \times 40$ cm. Die Grösse und Wärmekapazität dieses Ofens gewährleisten eine vorzügliche ständige Temperaturkonstanz auch bei höheren Temperaturen.

Das an die künstliche Atmosphäre angeschlossene Hochdruckmanometer besteht aus acht hintereinander geschalteten Quecksilbermanometern, bei denen destilliertes Wasser als Drucküberträger zwischen den einzelnen Quecksilbersäulen dient. Eine einmalige Eichung sämtlicher Schenkel des Manometers mit einem Kathetometer erlaubt, alle ferneren Druckeinstellungen aus der Einstellung des letzten Schenkels abzulesen. Drucke bis zu etwa 10 Atm. können auf diese Weise schnell und ohne weiteres auf etwa $0{\cdot}5\,^0/_{00}$ genau gemessen werden.

[1]) Von Fa. Otto Jachmann, Berlin, geliefert. [2]) Von Fa. Marcell Knülle, Düsseldorf, hergestellt.

Das Differentialmanometer, ein Quecksilbermanometer mit zwei weiten Schenkeln, zeigt die im allgemeinen 25 bis 200 mm betragende Druckdifferenz Δp zwischen der Expansionsbombe und der künstlichen Atmosphäre an. Eine Klopfvorrichtung aus einer biegsamen Feder und einem Korken, die vom Kathetometer aus betätigt werden kann, ferner eine Beleuchtungsvorrichtung für beide Manometer und für das ebenfalls notwendige Barometer gewährleisten eine einwandfreie Einstellung am Kathetometer auf etwa $^1/_{20}$ mm.

Ein Drosselventil kurz vor der künstlichen Atmosphäre ermöglicht die Einstellung der Expansionsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen.

Das die Expansion auslösende Ventil (Fig. 2) ist ein Flachsitzventil, welches durch ein an einem Hebelarm befestigtes herabfallendes Gewicht im geeigneten Moment aufgeschlagen wird.

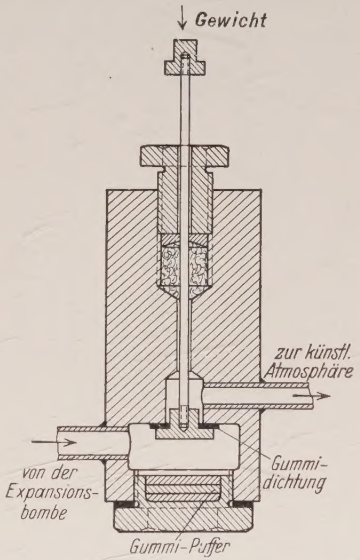

Fig. 2. Expansionsventil.

Die Expansionsbombe (Fig. 3), von der Firma Krupp aus hochhitzebeständigem (NCT 3)-Material nach Angabe hergestellt, ist ein zylindrisches Gefäss von 80 mm innerem Durchmesser, durch einen Deckel mit hohlem Schaft und einer Mutter verschlossen. An dem Deckel ist ein zweiter aus Feinsilberblech befestigt, auf dessen konischen Ansatz ein sonst frei hängendes Gefäss, ebenfalls aus Feinsilber, aufgeschoben ist und welches an zwölf geeigneten Stellen Bohrungen (Expansionslöcher) von nur 0·6 mm Durchmesser aufweist. Das Versuchsgas wird auf diese Weise gezwungen, im gewünschten Augenblick konzentrisch von dem in der Gefässachse hängenden Platinwiderstandsthermometer hinweg durch die Expansionslöcher, den hohlen Schaft und durch die Expansionsrohrleitung zur künstlichen Atmosphäre hin zu expandieren. Das Platinwiderstandsthermometer besteht aus einer Schlinge eines 15 μ starken gezogenen Platindrahtes, dessen Enden an drei stärkeren (0·4 mm Durchmesser aufweisenden) Platindrähten in der Wasserstofflamme angeschweisst sind[1]). Diese

[1]) Bei 0° C betrug der Widerstand des Messdrahtes 64·45 Ohm.

letzteren Platindrähte sind der Wärmezuleitung wegen in der Nähe der Schweissstellen ausgewalzt und schmal geschnitten. Ein aus einem dünnen Quarzstab geeignet geformtes Gewichtchen ist mittels zwei weiteren 15 μ Platindrahtschlingen an dem Widerstandsdraht aufgehängt, so dass letzterer stets leicht gespannt in der Nähe der Gefässachse sich befindet und sich nicht verdrillen kann. Der hohle Schaft des Deckels birgt die durch ein Quarzrohr geschützten und unter sich durch Porzellanröhrchen isolierten drei Zuführungsleitungen zum Widerstandsthermometer und ausserdem eine Stahlkapillare, durch welche frisches Gas in das Innere der Bombe eingeführt werden kann.

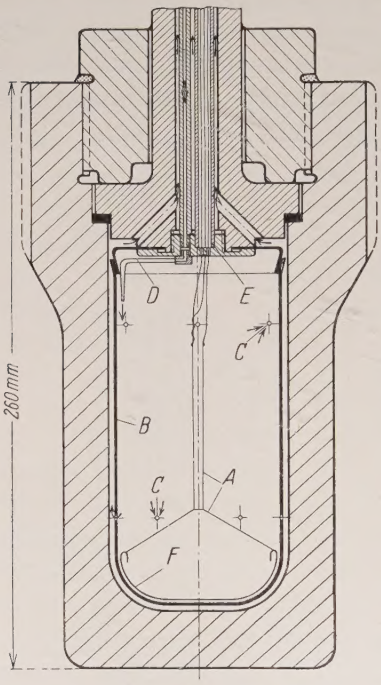

Fig. 3. Expansionsbombe.
A 15 μ Platindrähte. *B* Silbergefäss. *C* Expansionslöcher. *D* Gaszuführungsleitung. *E* Quarzrohr. *F* Quarzgewicht.

Um den nach aussen führenden Schaft des Expansionsgefässes war eine besondere Heizwicklung (aus Chromnickeldraht) angebracht, um auch diesen auf etwa die Temperatur des Bleibades bringen zu können und auf diese Weise die Ausbildung von störenden Konvektionsströmungen zu verhindern. Die an den Schaft sich anschliessende Expansionsleitung wird kurz vor dem Aufschlagventil mittels einer Bleirohrschlange gekühlt, da hier die Zuführungsleitungen zum Widerstandsthermometer in weissen Siegellack eingekittet von der Wheatstonschen Brücke her in die Expansionsleitung eintreten.

d) Die elektrische Widerstands-(Temperatur)registrierung.

Die auf Fig. 4 dargestellte Wheatstonsche Brückenschaltung zur Widerstandsmessung ist in ähnlicher Weise bereits von Eucken und v. Lüde (loc. cit.) verwandt worden. Im Augenblick der Expansion wird durch Schalten eines einem 10 Ohm Widerstand parallel liegenden Kompensationswiderstandes bekannter Grösse die Widerstands-

erniedrigung nahezu kompensiert, so dass das als Nullinstrument dienende grosse Edelmannsche Saitengalvanometer nur den kleinen, nicht kompensierten Rest der Widerstandsänderung anzeigt. Die diesem entsprechenden Ausschläge der Saite des Galvanometers werden 1000fach vergrössert auf einen Film photographiert und dort ausgemessen. Die Eichung des Galvanometerausschlages erfolgt durch Kurzschliessen eines bestimmten Eichwiderstandes unmittelbar vor jeder Expansion und wird auf dem gleichen Film photographisch festgehalten.

Eine Wiedergabe der gesamten Schaltung zeigt die Fig. 5. Wie in ähnlicher Weise schon bei Eucken und v. Lüde (loc. cit.) erfolgen auch hier sämtliche Schaltvorgänge automatisch im richtigen Moment durch eine Schaltwalze. Durch einfaches Einrücken einer Mitnahmevorrichtung wird diese Walze eine Umdrehung lang von der langsam rotierenden Filmtrommel mitgenommen, so dass ihre Segmente zeitweilig in Quecksilberrillen eintauchen und auf diese Art elektrisch nacheinander: Anheben einer Lichtklappe (vor der Filmtrommel), Kurzschliessen des Eichwiderstandes, Einschalten des Kompensationswiderstandes, Auslösen des Ventilfallgewichts und Wiederschliessen der Lichtklappe bewirken. Ferner wird durch diese Walze der Brückenstrom im geeigneten Moment ganz aus- und wieder eingeschaltet, um auf diese Weise grosse Ausschläge des Galvanometers beim Einschalten des Kompensationswiderstandes zu vermeiden. Von dieser Einrichtung ist später jedoch kein Gebrauch gemacht worden, da es in Fällen geringer Zeitdauer der Temperaturkonstanz nach der Expansion wichtiger erschien, den Moment des Endes der Expansion genau zu erfassen.

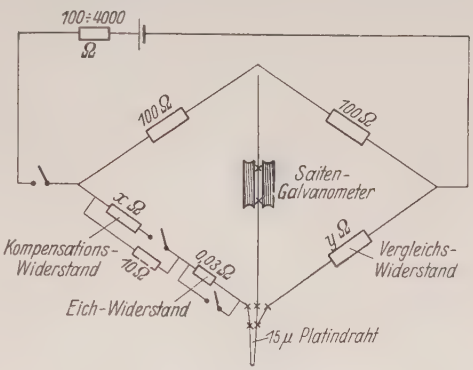

Fig. 4. Brückenschaltung.

Falls die Versuche nur visuell beobachtet werden sollten, konnte durch einfaches Umlegen von vier Wippen die Schaltwalze ausgeschaltet und die einzelnen Schaltvorgänge von Hand betätigt werden. Die Brücke ist an keiner Stelle geerdet, jedoch das das Widerstandsthermometer umgebende Expansionsgefäss, anderenfalls trat eine kapazitive Aufladung der Brücke ein, die sich in periodischem

Anschlagen der Saite des Galvanometers an das Objektiv unter Ladungsabgabe äusserte.

Eine Pendeluhr unterbricht den Strahlengang der Projektionslampe rhythmisch. Die Zeitmarken, die dadurch auf den Filmen ent-

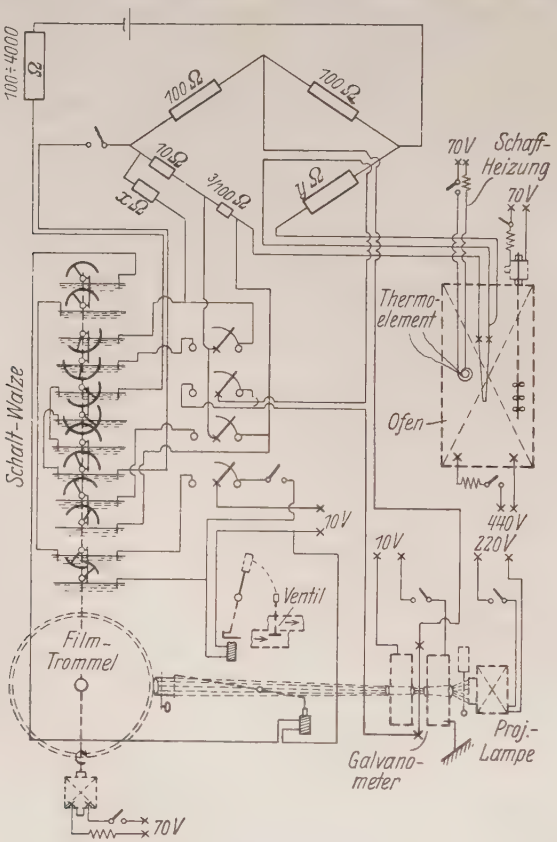

Fig. 5. Gesamtschaltschema.

stehen, gestatten einen Rückschluss auf die Zeitdauer der Expansion und der ihr folgenden Temperaturkonstanz zu ziehen. Zur Vermeidung von Erschütterungen stand das Saitengalvanometer (auch Pendeluhr und Projektionslampe) auf einem tief eingemauerten Zementsockel.

e) Ausführung der Versuche.

Die Durchführung der Versuche mit der geschilderten Apparatur gestaltete sich etwa wie folgt: Nachdem über Nacht der elektrische Ofen und die durch ein Thermoelement kontrollierte Schaftheizung

auf die gewünschte Temperatur gebracht und auf Konstanz einreguliert worden war, wurde das Expansionsgefäss nach dreimaligem Evakuieren und Spülen mit dem zu messenden Gas bis zu einem Druck p_1 gefüllt, während gleichzeitig in der künstlichen Atmosphäre durch Einlassen von Pressluft ein um Δp kleinerer Druck p_2 erzeugt wurde. Nunmehr wurde der die Filmtrommel bewegende ständig laufende Elektromotor in Gang gesetzt, die Brückenwiderstände wurden eingestellt und eine Lichtklappe niedergelegt, die sich vor einer zweiten elektromagnetisch betätigten befindet und nur die Belichtung eines Viertels des gesamten Filmes während eines Versuchs zulässt. Die Schärfe des Schattens des Saitengalvanometers und die geeignete Empfindlichkeit des Instruments durch verschiedenes Spannen der Saite musste vor jedem Versuch einreguliert werden. Kurz vor der eigentlichen Messung wurde das dann elektromagnetisch auszulösende Fallgewicht eingehakt, die Projektionslampe eingeschaltet, der an der Filmtrommel befindliche Kassettenschieber geöffnet, durch ein Nadelventil die Leitung von der Expansionsbombe zum Differentialmanometer geschlossen und die Schaltwalze eingerückt. Von diesem Moment an erfolgen sämtliche Vorgänge in den nächsten Sekunden automatisch. Erst nach der Expansion und photographischen Aufnahme wird das Expansionsventil und der Kassettenschieber der Filmtrommel wieder mit der Hand geschlossen und sofort der genaue Druck und Überdruck am Hochdruck bzw. Differentialmanometer mit dem Kathetometer abgelesen[1]). Die darauffolgende Ablesung des Barometerstandes, des vor der Expansion am

[1]) Streng genommen hätte unmittelbar nach der Expansion (in dem Augenblick, in welchem das *Pt*-Thermometer Temperaturkonstanz anzeigte) der gemeinsame Enddruck in der Expansionsbombe und der künstlichen Atmosphäre zur Ermittlung der effektiven Druckdifferenz abgelesen werden müssen. In Vorversuchen konnte jedoch durch Schliessen der Verbindung Differentialmanometer-Expansionsbombe kurz vor dem Erfolgen der Expansion das Verhalten des Druckes in der künstlichen Atmosphäre bequem am Differentialmanometer verfolgt werden. Es zeigte sich, dass die wenige Millimeter betragende Druckerhöhung in der künstlichen Atmosphäre infolge nur sehr langsamen Ausgleiches der geringfügigen Kompressionswärme längere Zeit praktisch konstant blieb. Deshalb konnte schliesslich eine Bestimmung der effektiven Druckdifferenz ohne Fehler auch einige Sekunden nach der Expansion in folgender Weise erfolgen: Am Differentialmanometer wurde ein gewisser Überdruck eingestellt, die Verbindungsleitung des Manometers zur Expansionsbombe geschlossen und die Expansion eingeleitet. Sofort nach der Expansion wurde mit dem Kathetometer die sich einstellende effektive Druckdifferenz abgelesen.

Vergleichsrheostaten eingestellten Kompensationswiderstandes und der Zimmertemperatur vervollständigen die Messdaten. Nach Öffnen des Nadelventils wird durch Zuleiten frischen Gases der Überdruck in der Bombe wieder hergestellt und die Messung wiederholt. Nach vier Aufnahmen wird der Film gewechselt.

Eine Messung eines Gases bei einer Temperatur erforderte ausser einer grossen Zahl von nur visuell beobachteten Vorversuchen zur richtigen Wahl der Kompensation durchschnittlich acht photographisch aufgenommene Einzelmessungen bei drei verschiedenen Überdrucken (siehe spätere Ausführungen). Die gewöhnlich während einer Messerie an zwei Gasen bei konstanter Temperatur ausgeführten Versuche nebst den dazu gehörigen Eichversuchen benötigten ein etwa 20- bis 30stündiges fast ununterbrochenes Messen.

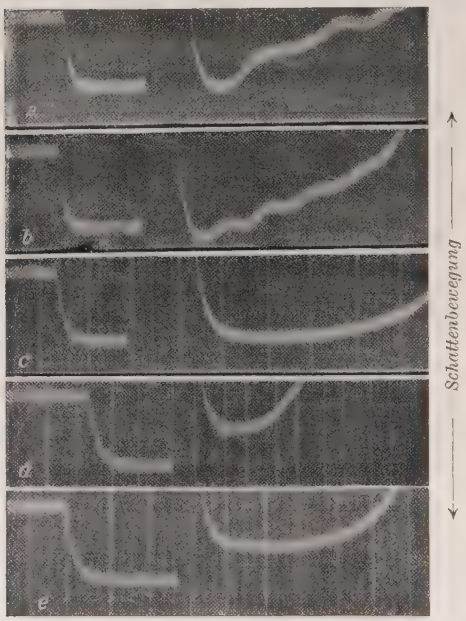

Fig. 6. Originalaufnahmen.

f) Besprechung einiger Originalaufnahmen.

Fig. 6 stellt die Reproduktion einiger charakteristischer Originalaufnahmen der registrierten Widerstandsänderung bei der Expansion dar. Links ist der mit einem bekannten Widerstand erhaltene Eichausschlag zu erkennen, während die rechte Seite den zeitlichen Verlauf des Widerstandes des Messdrahtes unmittelbar nach der Expansion zeigt[1]).

Bei den Aufnahmen *a* und *b* der Fig. 6, die noch während der Ausführung von Vorversuchen gemacht wurden, traten noch Schwingungen auf, die teils durch Konvektionsströmungen, teils infolge zu

[1]) Man erkennt, wie der Schatten der Galvanometersaite sich nach Einschalten des Kompensationswiderstandes zunächst weit aus der Nullage entfernt, dann aber infolge der Temperaturerniedrigung durch die Expansion bald wieder in ihre Nähe zurückkehrt.

weiter Öffnung des Drosselventils (siehe Fig. 1) durch ein Hin- und Herpendeln der kommunizierenden Gasmassen bedingt waren.

Film *c* zeigt einen bei 1 Atm. Druck und Zimmertemperatur gelungenen Versuch mit Luft, Film *d* einen solchen mit Wasserstoff. Während die Temperatur bei Luft nach der Expansion eine ganze Zeit gut konstant bleibt, ist dies bei Wasserstoff wegen seiner geringen Dichte und guten Wärmeleitfähigkeit nicht mehr in ausreichendem Masse der Fall. Doch genügt schon ein Druck von 4 Atm., um auch beim Wasserstoff die Temperaturleitfähigkeit soweit zu erniedrigen, dass eine gute Temperaturkonstanz eintritt (Film *e*).

3. Das Versuchsmaterial.

Die zu den Versuchen benutzten Gase (*Ar*, *He*, H_2, O_2, N_2, CO_2) wurden durchweg einem grösseren in Stahlbomben befindlichen Vorrat entnommen[1]). Beim Argon verfügten wir über zwei Bomben, von denen die eine an Verunreinigungen 0·1 % O_2 und 6·5 % N_2, die andere nur 0·1 % O_2 und 1·2 % N_2 enthielt. Die übrigen Gase waren als praktisch rein anzusehen, indem das Helium 0·1 % N_2, der Stickstoff 0·2 % O_2 ,der Wasserstoff etwa 0·5 % Luft, der Sauerstoff 0·25 % N_2 und die Kohlensäure etwa 0·1 % Luft enthielten.

4. Auswertung des Messdaten.

a) Allgemeines.

Die Lummer-Pringsheimsche Methode beruht bekanntlich auf der für eine isentropische Expansion bzw. Kompression allgemein geltenden Differentialgleichung

$$c_p = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s, \tag{1}$$

die für ideale Gase die Gestalt

$$c_p = \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \tag{1a}$$

annimmt. Beschränkt man sich der Einfachheit halber zunächst auf letztere Differentialgleichung, indem man die Berücksichtigung der tatsächlich vorhandenen Abweichungen der Versuchsgase durch eine nachträglich anzubringende Korrektion vorsieht, dementsprechend

[1]) Argon, Helium und Sauerstoff wurde uns freundlichst durch Vermittlung Dr. F. Pollitzers von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt, der wir noch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen verbindlichst danken möchten.

aber c'_p an Stelle der wirklichen Molwärme c_p schreibt, so liefert deren Integration

$$c'_p = R \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln T_2 - \ln T_1}, \tag{2}$$

wobei T_1 die Anfangstemperatur, p_1 den Anfangsdruck, T_2 die Endtemperatur, p_2 den Enddruck unmittelbar nach der Expansion bedeuten. Dabei ist es, wie man leicht übersieht, im Prinzip gleichgültig, ob die Expansion in die freie oder in eine künstliche Atmosphäre erfolgt, nur ist in letzterem Falle die exakte Ermittlung des gemeinsamen Enddruckes p_2 etwas schwieriger (vgl. hierzu Abschn. 2e).

b) Ermittlung der Gastemperaturen aus den Widerstandsregistrierungen.

Zur Umrechnung der registrierten Widerstände vor und nach der Expansion auf Temperaturen hätte es einer sehr genauen Feststellung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des benutzten Platindrahtes bedurft. Da sich diese direkte Eichung aus verschiedenen Gründen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen liess, zogen wir eine indirekte Eichung vor, indem wir eine Anzahl Expansionsversuche mit Argon ausführten und bei ihnen die Molwärme bei unendlich kleinem Druck als bekannt ansahen, so dass der Temperaturkoeffizient des Widerstandes berechnet werden konnte.

Bei der Ermittlung der Endtemperatur T_2 ist nun bekanntlich ferner zu beachten, dass die unmittelbaren Angaben des Widerstandsthermometers infolge des Einflusses der Strahlung der Gefässwände nicht unmittelbar der Gastemperatur entsprechen, sondern einer Konvergenztemperatur, die zwischen der Gastemperatur und der etwas höheren Wandtemperatur liegt.

Die hierdurch erforderliche Korrektion, die sogenannte Strahlungskorrektion, wurde etwas anders, als es bei EUCKEN und v. LÜDE geschah, auf Grund folgender Überlegung ermittelt:

Ist ΔT_{Gas} die Temperaturerniedrigung des Gases infolge der Expansion, ΔT_{Draht} diejenige, die der Messdraht erleidet, so besteht die Beziehung:

$$\Delta T_{\text{Gas}} = \Delta T_{\text{Draht}} + \Delta\Delta T_{\text{Strahlungswärmeleitung}}, \tag{3}$$

wobei $\Delta\Delta T$ die Temperaturdifferenz angibt, die zwischen Gastemperatur und Messdrahttemperatur entsteht, dem Gleichgewicht entsprechend, das sich zwischen der dem Messdraht von den Wänden her zugestrahlten und durch Wärmeleitung an das Gas abgegebenen

Wärme bildet. Dieses Gleichgewicht lässt sich auch folgendermassen ausdrücken:

$$A\,\Delta T_{\text{Draht}} = B\,\Delta\Delta T = b\lambda_{\text{gas}}\,\Delta\Delta T\,^{1}),$$

wobei A von den jeweiligen Strahlungsbedingungen abhängt, während B der Wärmeleitfähigkeit λ_{gas} des Gases direkt proportional gesetzt werden kann. Setzt man den hieraus folgenden Wert für $\Delta\Delta T$:

$$\Delta\Delta T = \frac{A}{b\lambda_{\text{gas}}} \cdot \Delta T_{\text{Draht}} = \frac{A'}{\lambda_{\text{gas}}} \cdot \Delta T_{\text{Draht}} \tag{4}$$

in Formel (3) ein und dividiert durch Δw, die gemessene Widerstandsänderung, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta T_{\text{Gas}}}{\Delta W} = \frac{\Delta T_{\text{Draht}}}{\Delta W} \cdot \left(1 + \frac{A'}{\lambda_{\text{Gas}}}\right) \tag{5}$$

oder

$$\alpha_{\text{Gas}} = \alpha_{\text{wirkl}} \left(1 + \frac{A'}{\lambda_{\text{Gas}}}\right). \tag{5a}$$

$\frac{\Delta T_{\text{Gas}}}{\Delta W} = (\alpha_{\text{Gas}})$ ist der gesuchte, Strahlung und Leitung bereits berücksichtigende Umrechnungsfaktor zwischen der gemessenen Widerstandsänderung und der Änderung der Gastemperatur, während $\frac{\Delta T_{\text{Draht}}}{\Delta W} = (\alpha_{\text{wirkl}})$ den gewöhnlichen Temperaturkoeffizienten des Messdrahtes darstellt.

Man geht nun einfach so vor, dass man nicht nur mit Argon, sondern auch mit einem anderen einatomigen Gas von erheblich anderem Wärmeleitvermögen, und zwar Helium, eine Anzahl Eichversuche durchführt und auf diese Weise α_{Ar} und α_{He} ermittelt, so dass es möglich ist, die beiden Unbekannten der Gleichung (5a) zu berechnen und damit auch den Umrechnungsfaktor α_{gas} für jedes sonstige Gas anzugeben, dessen Wärmeleitfähigkeit bekannt ist.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die geschilderten Eichmessungen mit *Ar* und *He* bei etwa 420° C ausgeführt; hier ergaben sich für die prozentuale Strahlungskorrektion, d. h. den Ausdruck $100\left(\frac{\alpha_{\text{gas}} - \alpha_{\text{wirkl}}}{\alpha_{\text{gas}}}\right)$ folgende Werte: Argon 1·16 %, Helium 0·17 %, Sauerstoff und Stickstoff 0·87 % und CO_2 1·28 % [2]).

Da Faktor A' cet. par. der jeweiligen Strahlungsintensität proportional ist, sich also mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur

---

[1]) Vgl. Eucken und v. Lüde, loc. cit., Gleichung (12), S. 429. [2]) Die zur Auswertung erforderlichen Werte für die Wärmeleitfähigkeiten α_{gas} wurden von Landolt-Börnstein (unter Berücksichtigung ihrer Temperaturabhängigkeit) entnommen.

ändert, bereitet es keine Schwierigkeiten, die Strahlungskorrektion auch für die Temperaturen, bei denen Versuche angestellt wurden, zu berechnen[1]).

c) Sonstige Korrektionen der unmittelbaren Messdaten.

Es stellte sich heraus, dass die Ergebnisse für c_p sich in der Regel ein wenig mit der Grösse des gewählten Überdruckes bzw. der gemessenen Temperaturerniedrigung etwas änderten. Vermutlich beruht der Effekt darauf, dass die Temperatur des ganzen Expansionsgefässes

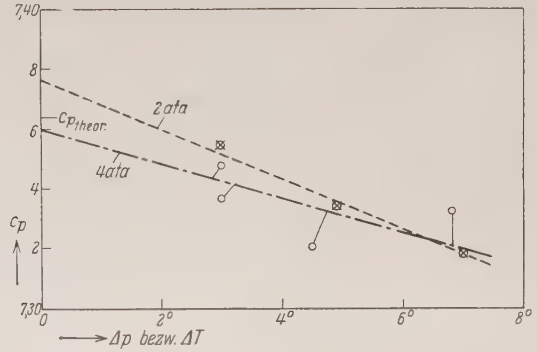

Fig. 7. Extrapolation auf Δp bzw. $\Delta T = 0$ [O_2 bei $T = 481°$].

trotz aller dahin zielenden Bestrebungen meistens noch nicht so homogen war, wie die vorliegenden Versuche, bei denen es noch auf Bruchteile eines $^1/_{100}$ Grades ankam, erfordert hätten. Infolgedessen gelangten Gasschichten aus anderen Teilen des Expansionsgefässes, die um wenige $^1/_{100}$ Grade kühler oder wärmer waren als die den Platindraht umgebenden Schichten, schockartig durch die Expansion in die Nähe des Messdrahtes und täuschten eine grössere (eventuell kleinere) Temperaturerniedrigung vor, als sie tatsächlich durch die Expansion hervorgerufen wird, ohne aber die Temperaturkonstanz selbst zu beeinflussen. Die Grösse dieses Effekts ist mit wechselndem Expansionsüberdruck Δp verschieden und würde verschwinden, wenn Δp klein genug gewählt werden könnte, da in letzterem Falle kein Gas aus weiterer Entfernung an den Draht herangebracht werden würde. Zahl-

[1]) Dass die von Eucken und v. Lüde ermittelten Strahlungskorrektionen erheblich grösser waren rührt daher, dass damals an Stelle eines blanken (gezogenen) Platindrahtes ein Wollaston-Draht benutzt wurde, dessen Emissionskoeffizient nahezu 0·3 betrug.

reiche Versuche mit Luft, Wasserstoff, Argon und CO_2 von verschiedenem Absolutdruck unter Variation des Überdruckes zeigten, dass der beschriebene Effekt weitgehend proportional Δp ist, so dass eine lineare Extrapolation auf $\Delta p = 0$ als einfachster Weg erschien, den Fehler auszumerzen. Fig. 7 zeigt eine solche Extrapolation bei einer der unten angegebenen Messungen.

d) Berechnung der wirklichen Molwärme c_p und $c_{p\infty}$ aus c'_p.

Die Umrechnung der zunächst mittels Gleichung (2) berechneten Molwärme c'_p auf die wirkliche Molwärme c_p erfolgte mittels der Formel[1]):

$$c_p = \left(1 + \frac{p}{R} \cdot \frac{dB}{dT}\right) c'_p , \tag{6}$$

wobei B den in der abgekürzten Zustandsgleichung

$$p \cdot v_m = RT + B \cdot p \tag{7}$$

auftretenden sogenannten zweiten Virialkoeffizienten darstellt. Von dem auf diese Weise erhaltenen c_p-Wert gelangt man zu den für unendlich kleinen Druck geltenden Molwärmen $c_{p\infty}$ auf Grund der Formel:

$$c_{p\infty} = c_p + T \int \frac{d^2 B}{dT^2} p . \tag{8}$$

Für die Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der B-Werte wurde die Callendarsche Formel:

$$B = b - \frac{a}{T^x} \tag{9}$$

benutzt; die für die einzelnen Gase auf Grund der Angaben von Holborn und Otto[2]) folgende Gestalten annahmen:

$$Ar: \; B = 26{\cdot}8 - \frac{2{\cdot}20 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}5}} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$N_2: \; B = 33{\cdot}27 - \frac{3{\cdot}4 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}6}} \quad ,$$

$$O_2: \; B = 21{\cdot}0 - \frac{3{\cdot}4 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}6}} \quad ,,$$

$$CO_2: \; B = 42{\cdot}8 - \frac{14{\cdot}9 \cdot 10^6}{T^2} \quad ,, \quad .$$

Beim Wasserstoff und Helium konnten die Abweichungen vom idealen Gaszustand ganz vernachlässigt werden. Bei den mit Argon angestellten Eichversuchen wurde selbstverständlich zunächst c'_p aus dem als bekannt angenommenen c_p-Wert mittels (8) und (6) rückwärts berechnet.

---

[1]) Näheres bei Eucken und v. Lüde, loc. cit., S. 433ff. [2]) Z. Physik **23**, 77. 1924. Siehe auch A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 166.

5. Ergebnisse.

Die folgende Tabelle 1 gibt zunächst als Beispiel einige mit Argon und Helium bei etwa 420° C angestellte Eichversuche, sowie die an O_2 ausgeführten c_p-Bestimmungen mit einer Anzahl von Einzelheiten wieder. Tabelle 1a enthält dementsprechend Angaben über die absolute Versuchstemperatur T, die zugrunde gelegte spezifische Wärme $c_{p\infty}$ bei unendlich kleinem Druck, den Versuchsdruck p in Millimeter Hg, die Molwärme c_p bei dem Druck p mm Hg, die Molwärme c'_p, den Überdruck Δp in Millimeter Hg, die rechnerisch auf Grund von Gleichung (2) ermittelte Temperaturdifferenz ΔT in Graden, die gemessene Widerstandsänderung ΔW, den gefundenen Koeffizienten $\frac{1}{\alpha_{gas}}$ in Grad pro Ohm, den auf $\Delta p = 0$ extrapolierten $\frac{1}{\alpha}$-Wert, den wirklichen Koeffizienten des Messdrahtes $\frac{1}{\alpha_{wirkl}}$, sowie den unter Berücksichtigung der Strahlungskorrektion [Gleichung (5a)] zu berechnenden $\frac{1}{\alpha_{gas}}$-Wert für die übrigen Gase. Tabelle 1b enthält im wesentlichen die gleichen Angaben nur in einer anderen Reihenfolge.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse sämtlicher definitiver Versuche zusammengefasst (siehe anliegende Tabellen). In der vorletzten Spalte der Tabelle 2 finden sich theoretische $c_{p\infty}$-Werte verzeichnet, für welche zu setzen ist:

$$c_{p\infty} = \frac{7}{2} R + c_s ,$$

c_s, die (temperaturabhängige) Schwingungswärme wurde mittels der Planck-Einsteinschen Formel berechnet, wobei für Sauerstoff die bandenspektroskopisch ermittelte charakteristische Temperatur $\Theta = 2250°$, für Stickstoff $\Theta = 3370°$ und für H_2 $\Theta = 6100°$ benutzt wurde. Bei dem dreiatomigen CO_2 erfolgte entsprechend der völlig gestreckten Gestalt der Molekel die Berechnung der spezifischen Wärme nach der Formel:

$$c_{p\infty} = \frac{7}{2} R + 2\varphi\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\Theta_3}{T}\right). \qquad (1)$$

Θ_1 entspricht hierbei den beiden senkrecht zur Molekelachse erfolgenden Schwingungen des Zentralatoms, Θ_2 den symmetrischen Schwingungen der beiden Aussenatome auf das Zentralatom zu und Θ_3 der unsymmetrischen Schwingung zwischen dem Zentralatom und den beiden Aussenatomen. Θ_1 und Θ_3 ergeben sich aus ultraroten Spektralbeobachtungen zu: $\Theta_1 = 960°$, $\Theta_3 = 3280°$, Θ_2 ist optisch inaktiv, folgt aber aus dem Raman-Effekt zu $\Theta_2 = 1830°$.

Tabelle 1. a) Eichversuche bei etwa 420° C.

Gas	Zahl der Messungen	T^0	$c_{p\infty}$	p mm Hg	c_p b. Dr. p.	c'_p	Δp	ΔT^0	ΔW	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ gef.	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ extrap.	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ wirkl.	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ ber.
Ar	2	691·4	5·121[1]	4543·6	5·131	5·122	91·40	5·426	1·1079	4·897			
Ar	2	691·3	5·121	4503·2	5·131	5·122	54·30	5·242	0·6615	4·904	4·882		
Ar	2	691·4	5·121	4480·2	5·131	5·122	32·75	1·964	0·4016	4·891			$\frac{1}{\alpha} O_2 = 4·868$
Ar	2	691·0	5·121	4475·6	5·131	5·122	32·65	1·960	0·4011	4·886			$\frac{1}{\alpha} N_2 = 4·868$
He	2	691·0	4·967	7055·1	4·966	4·966	135·20	3·327	0·1038	4·826		4·826	$\frac{1}{\alpha} CO_2 = 4·888$
He	2	691·0	4·967	6971·6	4·966	4·966	80·90	3·214	0·6631	4·848	4·834		
He	2	691·0	4·967	6948·5	4·966	4·966	48·25	1·923	0·3973	4·840			
He	2	691·0	4·967	6936·0	4·966	4·966	48·25	1·926	0·3978	4·843			

b) $c_{p\infty}$-Bestimmungen von O_2 bei etwa 420° C.

Gas	Zahl der Messungen	T^0	Δw	Strahlungskorrektion in %	p mm Hg	Δp mm Hg	c'_p	c'_p extrap.	c_p b. Dr. p	$c_{p\infty}$ beob.
O_2	2	691·4	1·0111	0·87	3038·2	95·70	7·843			7·795
O_2	2	691·4	0·6640		3037·6	57·20	7·907	7·792	7·801	
O_2	2	691·0	0·3938		3039·2	33·40	7·815			7·841
O_2	2	694·4	1·1159		5850·9	182·1	7·741	7·835	7·852	
O_2	2	694·4	0·6166		5843·7	100·0	7·769			
O_2	2	694·4	0·2778		5840·6	45·05	7·817			
O_2	2	691·0	0·3955	0·87	3035·9	33·45	7·801			

[1]) Unter Berücksichtigung der vorhandenen Verunreinigungen von O_2 und N_2.

Tabelle 2. Endergebnisse.

Gas	T^o	Zahl der Einzelmessungen	p atm.	c'_p	$c_{p\infty}$ beob.	$c_{p\infty}$ theor.	Δ in % (c_p beob — c_p theor)
H_2	476	2	9·35	6·904	6·906	6·952	— 0·7
H_2	627	2	9·68	6·963	6·966	6·962	+ 0·05
H_2	787	2	9·80	6·973	6·975	7·002	— 0·4
O_2	386	8	3·95	7·133	7·162	7·150	+ 0·2
O_2	481	6	4·04	7·352	7·360	7·361	— 0·01
O_2	481	8	2·14	7·371	7·376	7·361	+ 0·2
O_2	691	6	4·00	7·792	7·795	7·827	— 0·4
O_2	694	6	7·70	7·835	7·841	7·833	+ 0·1
O_2	870	8	8·57	8·096	8·099	8·120	— 0·3
N_2	481	8	4·06	7·034	7·039	7·037	— 0·3
N_2	481	6	2·30	7·036	7·040	7·037	+ 0·04
N_2	691	8	7·84	7·314	7·319	7·315	+ 0·05
N_2	691	8	4·06	7·327	7·329	7·315	+ 0·2
CO_2	690	8	5·80	11·84	11·91	11·88	+ 0·3
CO_2	871	8	8·60	12·77	12·82	12·63	+ 1·5

Es ergibt sich, dass die Lage der beobachteten Messpunkte fast durchweg sehr befriedigend mit den theoretisch berechneten übereinstimmt, nur bei Kohlensäure liegt der gefundene $c_{p\infty}$-Wert 1·5% höher als der gemessene, was vermutlich durch eine Ungenauigkeit der hier besonders stark ins Gewicht fallenden Strahlungskorrektion zu erklären ist.

6. Diskussion früherer Messungsergebnisse[1]).

Zu interessanten Folgerungen führt nun die Frage, aus welchem Grunde die bisherigen von zahlreichen Forschern angestellten Messungen der spezifischen Wärme, speziell der Gase N_2 und O_2 oberhalb Zimmertemperatur stark unter sich divergieren und (abgesehen von dem Befund Henrys) durchweg von den theoretischen Werten abweichen (Fig. 8).

Bei den mittels der Regnaultschen Strömungsmethode, insbesondere von der physikalisch-technischen Reichsanstalt erhaltenen Daten bleibt wohl nur als Erklärung das Vorhandensein eines systematischen Versuchsfehlers übrig, was im Hinblick auf die bei hohen

[1]) Vgl. hierzu die Notiz in den Naturw. **20**, 85 bis 86. 1932. Heft 5. Kurz nach Erscheinen derselben erschien eine Mitteilung von Henry (Nature **129**, 200. 1932), in welcher die gleiche Auffassung vertreten wird.

Temperaturen rasch wachsenden experimentellen Schwierigkeiten (Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, Sinken der Dichte usw.) verständlich erscheint[1]).

Anders dürften die Verhältnisse bei den aus Schallgeschwindigkeitsmessungen für die Molwärme gewonnenen Ergebnisse liegen. Auch hier wurden speziell bei Luft bei hohen Temperaturen durchweg zum Teil erheblich niedrigere c_p-Werte bzw. höhere K-Werte gefunden, als sie die theoretische Berechnung fordert. Beachtenswert ist nun vor allem, dass die c_p-Werte um so kleiner sind, je grösser die Frequenz der bei den Versuchen benutzten Schallwellen war. Es liegt

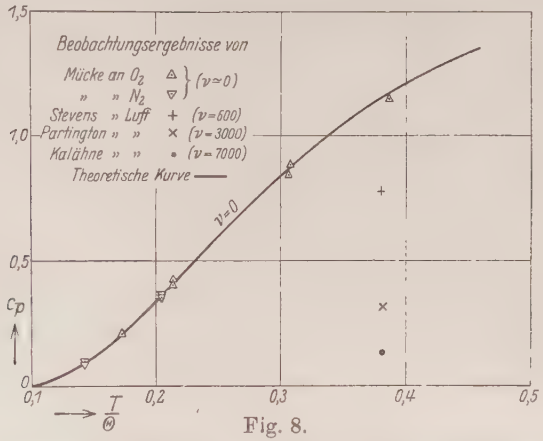

Fig. 8.

Schwingungswärme [c_s] der Luft [$\Theta = 3100$], des N_2 [$\Theta = 3370$] und O_2 [$\Theta = 2250$].

nahe, diese Frequenzabhängigkeit dadurch zu erklären, dass die Schwingungsenergie bei einer adiabatischen Erwärmung des Gases innerhalb der Schwingungsperiode von hörbaren einzelnen Schallschwingungen (600 bis 7000 Hertz) nur unvollkommen angenommen wird; die Unterschreitung des normalen Wertes der Molwärme muss dann offenbar in der Tat um so grösser sein, je höher die bei der Messung benutzten Schallfrequenzen sind.

Eine analoge, offenbar ebenfalls durch einen mangelhaften Ausgleich der Schwingungsenergie bedingte Schalldispersion wurde bereits

[1]) Mit Nachdruck weisen insbesondere Nernst und Wohl (Z. techn. Phys. **10**, 608. 1929) darauf hin, dass die fraglichen Messungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt offenbar durch einen systematischen Versuchsfehler von 2 bis 3% entstellt sein müssen. Diese Auffassung kann durch die Gegenargumente Hennings (Z. techn. Phys. **11**, 191. 1930) nicht überzeugend widerlegt werden.

kürzlich von KNESER[1]) bei CO_2 bei Zimmertemperatur im Gebiete der sogenannten Ultraschallwellen (10^3 bis 10^6 Hertz) beobachtet. Aus KNESERS Versuchen ergaben sich jedoch weit kürzere Anregungszeiten für CO_2 als sie in unserem Falle bei O_2 und N_2 auftraten. Dieser Befund ist indessen durchaus einleuchtend, wenn man beachtet, dass bei CO_2 nur die zweidimensionale Schwingung, bei der das C-Atom senkrecht zur Molekelachse schwingt und deren H-Wert 970° beträgt, in Frage kommt, wo die Wahrscheinlichkeit für einen „günstigen" (energieübertragenden) Stoss allein schon aus geometrischen Gründen viel grösser sein muss als bei einer linearen Schwingung[2]).

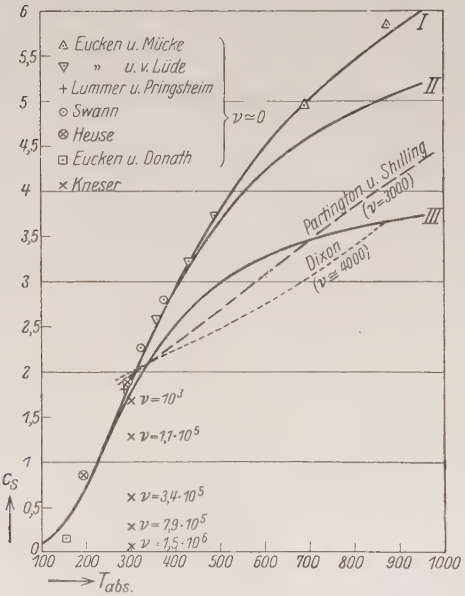

Fig. 9.
Schwingungswärme [c_s] der Kohlensäure.

Übrigens lässt sich zeigen, dass nicht nur beim O_2 und N_2, sondern auch in einigen anderen Fällen die Anregungszeiten linearer intramolekularer Oszillationen von der Grössenordnung der Schwingungsdauer hörbarer Schallschwingungen sind. Z. B. beträgt beim Chlor bei 16° C die normale Schwingungswärme $c_s \cong 1{\cdot}06$ cal[3]), während Schallgeschwindigkeitsmessungen unter Verwendung korrekter B-Werte für die Abweichungen von dem idealen Gaszustand bei einer Frequenz von $2{\cdot}1 \cdot 10^3$ Hertz $c_s \cong 0{\cdot}96$ cal[4]) bei einer solchen von $3{\cdot}0 \cdot 10^3$ Hertz $c_s = 0{\cdot}86$ cal[5]) liefern.

Auffallender noch tritt der geschilderte Effekt bei der Kohlensäure ein im Gebiete hoher Temperaturen, wo die beiden linearen

---

[1]) Ann. Physik **11**, 777. 1931. [2]) Vgl. hierzu O. OLDENBERG (Physic. Rev. **37**, 199. 1931), der darauf hinwies, dass eine Molekel durch die Translationsenergie der Nachbarmolekeln sehr viel leichter zu einer Rotation, mit der die oben genannte zweidimensionale Schwingung nahe verwandt ist, angeregt wird, als zu einer intramolekularen linearen Schwingung. [3]) EUCKEN und HOFFMANN, loc. cit. [4]) J. R. PARTINGTON, Physikal. Z. **15**, 601, 775. 1914; Z. physikal. Ch. (B) **7**, 319. 1930. [5]) KEUTEL, Diss. Berlin 1910.

Oszillationen allmählich aktiv werden: Auf Fig. 9 findet sich der Temperaturverlauf der Schwingungswärme dieses Gases wiedergegeben, und zwar gilt Kurve *I* für den Fall, dass sämtliche drei Frequenzen entsprechend der PLANCK-EINSTEINschen Formel angeregt sind, Kurve *III* für den Fall, dass nur die zweidimensionale Schwingung, Kurve *II*, dass ausser letzterer auch die langwellige (symmetrische), lineare Oszillation sich an der Wärmebewegung beteiligt. Man erkennt, dass die Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen im allgemeinen in der Nähe der Kurve *II* liegen, und dass erst oberhalb 700° abs. eine Annäherung an die Kurve *II* stattfindet, woraus sich ergibt, dass auch hier bei Verwendnng hörbarer Schallwellen der linearen Oszillation noch nicht oder nur in geringem Umfange den adiabatischen Temperaturänderungen zu folgen vermögen[1]).

Zusammenfassung.

Eine Erweiterung der LUMMER-PRINGSHEIMschen Methode durch Anwendung von erhöhtem Druck erlaubt, mit ihr auch bei Verwendung kleiner Messgefässe von etwa 1 Liter Inhalt Messungen bis zu einer Temperatur von mindestens 600° C anzustellen.

Eine Apparatur wird geschildert, mit der die wahre Molwärme des Sauerstoffs, Stickstoffs, Wasserstoffs und der Kohlensäure zwischen 100° und 600° C gemessen wurden. Durch Anwendung eines Relativmessverfahrens mit Argon und Helium werden systematische Fehler weitgehend ausgeschaltet und eine verhältnismässig hohe Messgenauigkeit erreicht, die auf etwa 0·3 % einzuschätzen ist.

Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den Angaben der PLANCK-EINSTEINschen Formel (unter Verwendung bandenspektroskopischer Θ-Werte) überein (vgl. Tabelle 2). Die Ursachen, warum frühere Untersuchungen zu einem abweichenden Ergebnis führten, werden diskutiert; es wird gezeigt, dass Schall-

[1]) Einer Aufklärung bedarf noch die von A. EUCKEN und K. v. LÜDE bei O_2 gefundene Unterschreitung der theoretischen c_p-Werte, die von uns in der vorliegenden Arbeit (vgl. Tabelle 2) nicht reproduziert werden konnte. Indessen ist zu beachten, dass EUCKEN und v. LÜDE bei Atmosphärendruck arbeiteten, während die hier mitgeteilten Ergebnisse bei erhöhtem Druck gewonnen wurden. Da nun die Einstelldauer der Schwingungswärme umgekehrt proportional der Zahl der Zusammenstösse und damit auch umgekehrt proportional dem Druck sein muss, ist es nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht allzu wahrscheinlich, dass sich auch bei den EUCKEN-LÜDEschen Messungen die Schwingungswärme noch nicht vollständig eingestellt hat.

geschwindigkeitsmessungen, namentlich bei N_2 und O_2, deshalb zu kleine c_p-Werte liefern, weil bei dieser Methode die Zeiten zur vollständigen Energieaufnahme der oszillatorischen Freiheitsgrade zu gering sind.

Sieht man von dem letztgenannten Effekt, der noch weiterer Untersuchungen bedarf, ab, so ist durch die vorliegende Arbeit die vor allem auch technisch wichtige Aufgabe, zu einer möglichst genauen Kenntnis der spezifischen Wärme der Gase zu gelangen, zu einem gewissen Abschluss gebracht worden. Nachdem nämlich gezeigt worden ist, dass nun kein Fall mehr existiert, in welchem die Schwingungswärme der Gase nicht durch die PLANCK-EINSTEINsche Formel dargestellt werden kann, ist es in Zukunft möglich, auf weitere experimentelle Bestimmungen der Molwärme der Gase bei hohen Temperaturen ganz zu verzichten (soweit es sich nicht um das Gebiet hoher Drucke oder relativ kompliziert gebauten Molekeln handelt), und statt dessen die mit Hilfe leicht zugänglicher optischer Daten theoretisch zu berechnenden Werte zu benutzen[1]).

Es wäre erfreulich, wenn diese Erkenntnis auch in die technische Literatur bald Eingang fände.

[1]) Eine tabellarische Zusammenstellung der so zu ermittelnden spezifischen Wärme der wichtigsten Gase bei hohen Temperaturen findet sich bereits in dem S. 185 zitierten Artikel von NERNST und WOHL.

Lebenslauf.

Als Sohn des Eisenbahningenieurs Ernst Mücke wurde ich am 30. April 1904 in Posen geboren. Dort und später in Breslau besuchte ich die Mittel-, Real- und Oberrealschule bis zur Reifeprüfung Ostern 1924. Nach einer halbjährigen praktischen Tätigkeit in einer Maschinenfabrik begann mein Studium des Maschinenbaus an der Technischen Hochschule Breslau. In den Hochschulferien arbeitete ich als Werkstudent in weiteren Maschinenfabriken und an der Reichsbahn. Im Februar 1929 wurde mir mit dem Prädikat „sehr gut" das Diplom zuerkannt. Anschliessend führte ich als Stipendiat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Eucken aus, zunächst im Physikalisch-Chemischen Institut der genannten Hochschule, später im gleichen Institut der Universität Göttingen. Während des Sommersemesters 1931 war ich zwischendurch vorübergehend als Vorlesungsassistent tätig.

Göttingen, den 28. Januar 1932.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.